

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-182774

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/14

H05B 33/26

(21)Application number : 10-  
357899

(71)Applicant : KIDO JUNJI  
AIMESU:KK

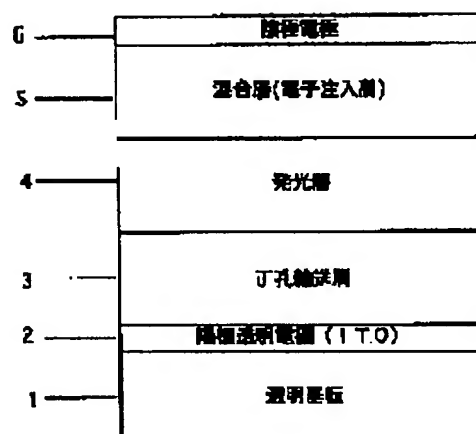
(22)Date of filing : 16.12.1998 (72)Inventor : KIDO JUNJI  
MIZUKAMI TOKIO  
ENDO JUN  
MORI KOICHI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence element capable of using an inexpensive, stable metal usually used as a circuit forming material as a cathode material, with a low energy barrier in electron injection into an organic layer, low driving voltage, high efficiency, and high brightness.

SOLUTION: An organic layer coming in contact with a cathode 6 is formed with a mixture layer 5 comprising an organic metal complex compound containing at least one of an alkali metal ion, an alkali earth metal ion, and a rare earth metal ion, and an electron transport organic material, and metal capable of reducing the metal ion contained in the organic metal complex compound which is the constituting material of the mixture layer 5 into a metal in vacuum is used as a cathode material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2005

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-182774

(P2000-182774A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000. 6. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	A 3 K 0 0 7
33/14		33/14	A
33/26		33/26	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-357899

(22) 出願日 平成10年12月16日 (1998. 12. 16)

(71) 出願人 597011728

城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(71) 出願人 593191350

株式会社アイメス

神奈川県藤沢市桐原町3番地

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 水上 時雄

神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイメス内

(74) 代理人 100083286

弁理士 三浦 邦夫

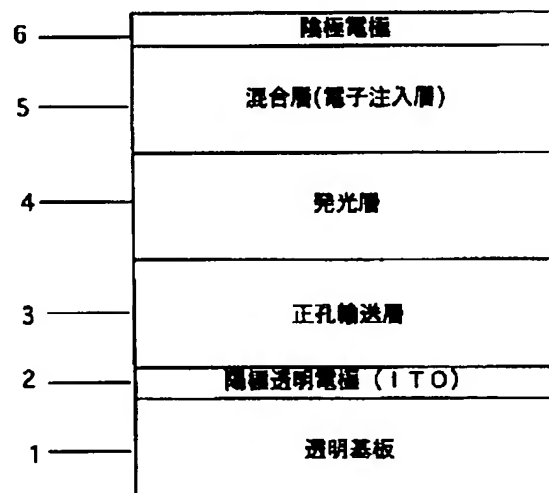
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57) 【要約】

【課題】 従来から配線材として一般に用いられてきた安価で安定な金属を陰極材料として用いることができ、有機層への電子注入におけるエネルギー障壁が小さく、駆動電圧が低く、高効率、高輝度の有機エレクトロルミネッセント素子を提供すること。

【解決手段】 陰極電極6に接する有機層をアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物とからなる混合層5とし、陰極材料として混合層5の構成材料である有機金属錯体化合物中に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元しうる金属を用いた有機エレクトロルミネッセント素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子において、上記陰極電極に接する部分の有機層が、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物との混合物により構成され、かつ、該陰極電極が、該混合物中の有機金属錯体化合物中に含有されるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンを真空中において金属に還元する金属からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、上記混合物が共蒸着により形成される有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、陰極電極に用いる金属がAl、Zr、Ti、Y、Sc及びSiのいずれかである有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、陰極電極に用いる金属がAl、Zr、Ti、Y、Sc及びSiのうちの1種以上を含有する合金である有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子と略す。）に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術およびその問題点】 発光層が有機化合物から構成される有機EL素子は、低電圧駆動の面積表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、正孔と電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の膜厚が200Å以下とすることで、10V以下の印加電圧で1000cd/m<sup>2</sup>と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した（Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）。この高効率素子において、Tangらは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事関数の小さいMg（マグネシウム）を使用した。その際、Mgは酸化しやすく、不安定であるのと、有機表面への接着性に乏しいので、比較的安定でしかも有機表面に密着性の良いAg（銀）と共蒸着により合金化して用いた。

【0003】 凸版印刷株式会社のグループ（第51回応用物理学学会学術講演会、講演予稿集28a-PB-4、p.1040）およびパイオニア株式会社のグループ（第54回応用物

理学会学術講演会、講演予稿集29p-ZC-15、p.1127）

は、Mgより更に仕事関数の小さいLi（リチウム）を用いAl（アルミニウム）と合金化する事により安定化させ陰極として用いることにより、Mg合金を用いた素子より低い駆動電圧と高い発光輝度を達成している。また、本発明者らは有機化合物層上にリチウムを単独で10Å程度に極めて薄く蒸着し、その上から銀を積層した二層型陰極が低駆動電圧の実現に有効であることを報告している

（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）。

【0004】 最近ではUNIAX社のPeiらが、ポリマー発光層にリチウム塩をドーピングし、駆動電圧を低下する事に成功している（Science, 269, 1086 (1995)）。これは電圧印加によってポリマー発光層中に分散したLi塩を解離させ、陰極と陽極近傍にそれぞれLiイオンと対イオンを分布させることにより電極近傍のポリマー分子をin situでドーピングするものである。この場合、陰極近傍のポリマーは電子供与性（ドナー）ドーパントであるLiによって還元されたラジカルアニオン状態で存在するため、陰極からの電子注入障壁はLiドーピングしない場合より極めて低くなる（Science, 269, 1086 (1995)）。さらに、最近では本発明者らはリチウムなどのアルカリ金属、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属、サマリウムなどの希土類金属を陰極に接する有機層中にドーピングすることにより、駆動電圧を低下させることに成功した（SID97DIGEST-P775）。これは電極に接する有機層を金属ドーピングによりラジカルアニオン状態とし、陰極からの電子注入障壁を大幅に低下させたためと考えられる。

【0005】 しかしながら、MgやLiの合金電極においても電極の酸化等による素子劣化が起こる上、配線材料としての機能を考慮しなければならないので、合金電極では電極材料選択において制限を受ける。本発明者らの二層型陰極では、Liの厚みが20Å以上では陰極機能しない（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）、極めて薄い10Å程度のLiの蒸着は膜厚制御が困難であり素子作製の再現性に問題がある。また、Peiらの発光層中に塩を添加して電界にて解離させるin situドーピング法では、解離したイオンの電極近傍までの移動時間が律速となり、素子応答速度が著しく遅くなる欠点がある。有機層を金属でドーピングする方法においては、ドーピング濃度が素子特性に影響を及ぼすので、有機成膜時にドーパント濃度の精密制御が必要である。

## 【0006】

【発明の目的】 本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は簡便かつ確実な方法で陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させることにより、陰極材料の仕事関数に拘わらず低駆動電圧を実現することである。本発明の他の目的は、Alの様な従来より配線材として一般に用いられてきた安

価で安定な金属を陰極材料として単独で用いた場合でも、上述の合金を電極として用いた場合と同様、若しくはそれ以上の特性を発現する素子を提供することである。

#### 【0007】

【発明の概要】すなわち、本発明は、対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機EL素子において、上記陰極電極に接する部分の有機層が、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物との混合層により構成され、且つ、該陰極電極が、該混合層中の有機金属錯体化合物中に含有されるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンを真空中において金属に還元する金属からなることを特徴としている。

【0008】陰極電極に用いる金属としては、陰極に接する有機層（以下、電子注入層）を構成する有機金属錯体化合物に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元する金属であれば、特に制限はないが、例えば、Al、Zr、Ti、Y、Sc及びSiなどが好ましい。陰極は、これらの金属単独からなるものであっても、Al、Zr、Ti、Y、Sc及びSiなどの金属のうちの一種又は複数種を含有する合金からなるものであってもよい。上記のような金属及びその合金は、高融点であって、真空中で有機金属錯体化合物中の金属イオンを金属に還元することができる。

【0009】一般にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属の一部は、高融点金属のAl等と比べ、高い飽和蒸気圧を示し、酸化、還元反応の起こるような反応温度において、高融点金属であるAl、Si、Zr等でその化合物を還元できることが知られている。たとえば、酸化カルシウムはアルミニウムによって還元され金属カルシウムが遊離し（化学便覧、応用化学編1、P369）、酸化ルビジウム（金属便覧、P88）や酸化ストロンチウム（金属便覧、P89）もアルミニウムによって還元され金属ルビジウムや金属ストロンチウムが遊離することが知られている。

【0010】有機EL素子における金属電極の作製は、 $10^{-5}$  torr以下の真空中で行なわれ、基板上には溶融、揮発後の原子状金属が到達する。したがって、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物に、Al、Si、Zr等の熱還元性を有する金属が原子状で作用すると、前記の例にある真空中での還元反応により金属化合物から、金属を還元、遊離させることが可能である。この時、電子注入層が該有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物との混合層であれば有機金属錯体化合物より還元、遊離したアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属が隣接する電子輸送性有機物を効率的に還元し、金属ドーピング層を形成する。

【0011】還元されるアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物が酸化物や弗化物等の無機化合物である場合は、その高い安定性の故に蒸発温度が高く、電子輸送性有機物との共蒸着が困難である場合がある。また、その高い絶縁性のために、還元されずに残存している分子が素子の駆動電圧を上昇させることが予想される。

【0012】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物を無機化合物ではなく有機金属錯体化合物とし、電子輸送性有機物と共蒸着により両者を混合し混合層として形成した後、この混合層の上に、有機金属錯体化合物に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元する金属を陰極として使用した場合に、該陰極金属の真空中での還元力を利用して、有機金属錯体化合物から還元された金属を遊離させ、さらにその遊離金属で隣接する電子輸送性有機物を還元することにより、電子注入障壁を小さくし、駆動電圧を低下させることに成功したものである。

【0013】本発明において、電子注入層の構成分子である有機金属錯体化合物としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物から構成し、陰極材料としては、電子注入層の構成材料である有機金属錯体化合物に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元する金属を使用し、このような金属の真空中での還元力を利用して、有機金属錯体化合物の金属を遊離させ、さらにその遊離金属で有機化合物を還元することにより、電子注入障壁を小さくし、駆動電圧を低下させることに成功したものである。本発明において、電子注入層に使用される有機金属錯体化合物としては、金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一種を含有するものであれば特に限定はない。また配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビビリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 $\beta$ -ジケトン類、アゾメチン類、およびそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。

#### 【0014】

【発明実施の形態】図1は、本発明による有機EL素子の一実施形態を示す模式図である。ガラス基板（透明基板）1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、正孔輸送性を有する正孔輸送層3、発光層4、電子注入層（混合層）5（有機層）、および陰極電極6を積層し

てなっている。これらの要素(層)のうち、ガラス基板(透明基板)1、透明電極2、正孔輸送層3、および発光層4は周知の要素であり、電子注入層(混合層)5および陰極電極6が本発明で提案した特徴を有するものである。有機EL素子の具体的な積層構成としては、この他、陽極/発光層/電子注入層(混合層)/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子注入層(混合層)/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層(混合層)/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層(混合層)/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層(混合層)/陰極、極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層(混合層)/陰極、極/正孔輸送層/電子輸送層/電子注入層(混合層)/陰極、などが挙げられるが、本発明による有機EL素子は、電子注入層(混合層)5と陰極電極6の材料の組み合わせが本発明の前記の条件を満たすのであればいかなる素子構成であっても良い。

【0015】上記、電子注入層(混合層)5の成膜法は、有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物が均一に混合されれば、いかなる薄膜形成法であってもよく、たとえば蒸着法やスパッタ法が使用できる。また、溶液からの塗布で薄膜形成が可能な場合には、スピンコーティング法、ディップコーティング法、インクジェット法などの溶液からの塗布法が使用できる。

【0016】また、上記陰極電極6の成膜法は、蒸着法やスパッタ法が使用できるが、真空中における成膜法であればそれに限定されるものではない。

【0017】電子注入層(混合層)の電子輸送性有機物、発光層及び電子輸送層として使用できる有機化合物としては、特に限定はないが、p-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ピレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体や、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体などを挙げることができる。

【0018】また、特開昭63-295695号公報、特開平8-22557号公報、特開平8-81472号公報、特開平5-9470号公報、特開平5-17764号公報に開示されている金属キレート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合

物、例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス[ベンゾ(f)-8-キノリノラト]亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウムなどの8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体が好適に使用される。

【0019】特開平5-202011号公報、特開平7-179394号公報、特開平7-278124号公報、特開平7-228579号公報に開示されているオキサジアゾール類、特開平7-157473号公報に開示されているトリアジン類、特開平6-203963号公報に開示されているスチルベン誘導体およびジスチリルアリーレン誘導体、特開平6-132080号公報や特開平6-88072号公報に開示されているスチリル誘導体、特開平6-100857号公報や特開平6-207170号公報に開示されているジオレフィン誘導体も発光層や電子輸送層として好ましい。

【0020】さらに、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤も使用でき、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジ-*l*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール、4,4'-ビス(5,7-*r*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ-*l*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト(1,2-*d*)オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2,2'-(*p*-フェニレンジピレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0021】ジスチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル

ル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

【0022】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層、電子輸送層として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。

【0023】その他、欧州特許第388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチリディン誘導体を発光層や電子輸送層の材料として用いることもできる。その代表例としては、1,4-フェニレンジメチリディン、4,4'-フェニレンジメチリディン、2,5-キシリレンジメチリディン、2,6-ナフチレンジメチリディン、1,4-ビフェニレンジメチリディン、1,4-p-テレフェニレンジメチリディン、9,10-アントラセンジイルジメチリディン、4,4'-(2,2'-ジ-1-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル、など、及びこれらの誘導体や、特開平6-49079号公報、特開平6-293778号公報に開示されているシラナミン誘導体、特開平6-279322号公報、特開平6-279323号公報に開示されている多官能スチリル化合物、特開平6-107648号公報や特開平6-92947号公報に開示されているオキサジアゾール誘導体、特開平6-206865号公報に開示されているアントラセン化合物、特開平6-145146号公報に開示されているオキシネイト誘導体、特開平4-96990号公報に開示されているテトラフェニルブタジエン化合物、特開平3-296595号公報に開示されている有機三官能化合物、さらには、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているペリレン誘導体、特開平2-255789号に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号及び特開平2-88689号公報に開示されているフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチリルアミン誘導体などが挙げられる。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0024】正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として使用されるアリールアミン化合物類としては、特に限定はないが、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開

示されているアリールアミン化合物類が好ましく、例えば、N,N,N,N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、N,N,N,N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N,N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N,N'-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4-N,N'-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン、N,N,N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、N,N,N,N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル-N-フェニルカルバゾール、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン、2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン、2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N,N'-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)-アミノ]ビフェニル、2,6-ビス[N,N'-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4,4'-ビス(N,N'-ジ-p-トリルアミノ)ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミンなどがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0025】さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上述の有機化合物をポリマー中に分

10

20

30

40

50

散したものや、ポリマー化したものも使用できる。ポリパラフェニレンビニレンやその誘導体などのいわゆるπ共役ポリマー、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に代表されるホール輸送性非共役ポリマー、ポリシラン類のシグマ共役ポリマーも用いることができる。

【0026】ITO(インジウム-スズ酸化物)電極(陽極電極)上に形成する正孔注入層としては、特に限定はないが、銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類および無金属フタロシアニン類、カーボン膜、ポリアニリンなどの導電性ポリマーが好適に使用できる。さらに、前述のアリールアミン類に酸化剤としてルイス酸を作用させ、ラジカルカチオンを形成させて正孔注入層として用いることもできる。

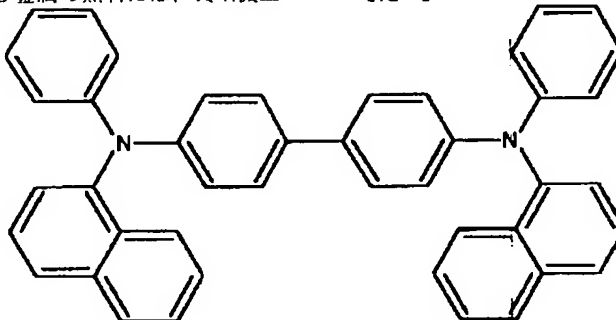
【0027】〔実施例〕以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物および金属の蒸着には、真空機工

社製VPC-400 真空蒸着機を使用した。膜厚の測定はスローン社製DekTak3ST 触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、ケースレー社ソースメータ2400、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子のITOを陽極、Alを陰極として直流電圧を1V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度および電流値を測定した。また、ELスペクトルは浜松ホトニクスPMA-10オプティカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

#### 【0028】実施例1

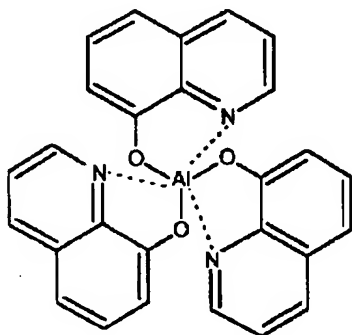
図1の積層構成の有機EL素子に本発明を適用したものである。ガラス基板1上に陽極透明電極2として、シート抵抗 $25\Omega/\square$ のITO(インジウム-スズ酸化物、三容真空社製スパッタ蒸着品)がコートされている。その上に正孔輸送性を有する下記式:

#### 【化1】



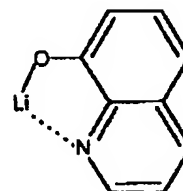
で表わされるαNPDを $10^{-6}$  torr下で、 $2\text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着速度で500 Åの厚さに成膜し、正孔輸送層3を形成した。次に、前記正孔輸送層3の上に、発光層4として緑色発光を有する下記式:

#### 【化2】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体層(以下「Alq」という)を正孔輸送層3と同じ条件で650 Åの厚さに真空蒸着して形成した。次に、前記発光層4の上に、電子注入層5を混合層とするため、有機金属錯体化合物として下記式:

#### 【化3】



で表わされるモノ(8-キノリノラト)リチウム錯体(以下「Liq」という)を、電子輸送性有機物としてAlqを選び、 $10^{-6}$  torrの真空下で、モル比率 Liq:Alq=1:1で共蒸着し、50 Åの厚さに成膜した。最後に、前記電子注入層(混合層)5の上に、陰極電極6としてAlを蒸着速度 $10\text{ \AA}/\text{秒}$ で1000 Å蒸着した。発光領域は縦0.5cm、横0.5cmの正形状とした。前記の有機EL素子において、陽極透明電極2であるITOと陰極電極6であるAlとの間に、直流電流を印加し、発光層4(Alq)から緑色発光の輝度を測定した。図2中の白丸プロットはこの素子の輝度-電圧特性を示すもので、最高 $27,500\text{ cd}/\text{m}^2$ の高輝度を11Vにおいて示した。また $1,000\text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度は6.5Vで得られた。

#### 【0029】比較例1

実施例1と同じく、ITO上にまず正孔輸送層としてαNPDを500 Åの厚さに成膜し、その上に、発光層としてAlqを正孔輸送層と同じ条件で700 Åの厚さに真空蒸着し



て形成した。さらに、電子注入層として前記Liqを1 Å/秒の蒸着速度で5 Åの厚さに成膜した。そして、Liqの上から陰極としてAlを1,000 Å蒸着した。図2中の黒丸プロットはこの素子の輝度-電圧特性を示すものであり、13Vで最高21000cd/m<sup>2</sup>の輝度を与えた。また1,000cd/m<sup>2</sup>の輝度を得るのに9.5V印加する必要があった。

【0030】この実験から駆動電圧を下げるのに電子注入層（混合層）5のような混合層が有効であることがわかる。

#### 【0031】実施例2

ITO上に、正孔輸送層3としてαNPDを500 Å、発光層4としてAlqを400 Åの厚さに真空蒸着した後、実施例1と同様の条件でLiqとAlqの電子注入層（混合層）5を300 Åの厚さに成膜した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧14Vで最高輝度19,000cd/m<sup>2</sup>を与えた。また1,000cd/m<sup>2</sup>の輝度を得るのに10V印加する必要があった。実施例1と比較すると素子特性は若干低くしたが混合層を厚くしても、上記比較例1とほぼ同様の特性をえた。

#### 【0032】比較例2

実施例2と同じく、ITO上にまず正孔輸送層としてαNPDを500 Åの厚さに成膜し、その上に、発光層としてAlqを400 Åの厚さに真空蒸着した後、無機化合物であるLiFとAlqを10<sup>-4</sup> Torrの真空中で、モル比率 LiF:Alq=1:1で共蒸着し、300 Åの厚さに成膜した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧17Vで最高輝度7,300cd/m<sup>2</sup>を与えた。また1,000cd/m<sup>2</sup>の輝度を得るのに15.5V印加する必要があった。実施例2と比較すると、還元されず

に混合層中に残存しているLiFのような電気絶縁性の無機化合物は、有機金属錯体化合物と比較して、素子の特性を大きく低下させることが分かった。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明は、陰極に接する有機層（電子注入層）をアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する金属錯体化合物と電子輸送性有機物との混合層とし、その金属錯体化合物中に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元しうる金属を陰極材料として使用することによって、従来から配線材として一般に用いられてきた安価で安定な金属を陰極材料として用いることができ、しかも電子注入障壁を小さくし、駆動電圧が低く、高効率、高輝度の有機EL素子の作製を可能にしたものである。したがって、本発明の有機EL素子は実用性が高く、表示素子や光源としての有効利用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の積層構造例を示す模式断面図である。

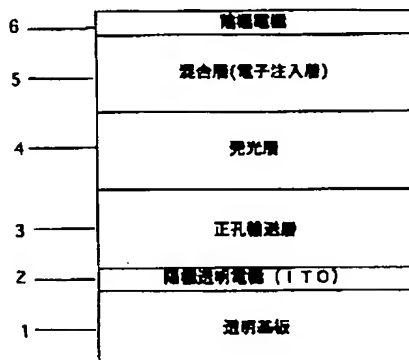
【図2】本発明の有機EL素子と比較例の輝度-電圧特性を示すグラフ図である。

【図3】本発明の有機EL素子と比較例の輝度-電圧特性を示すグラフ図である。

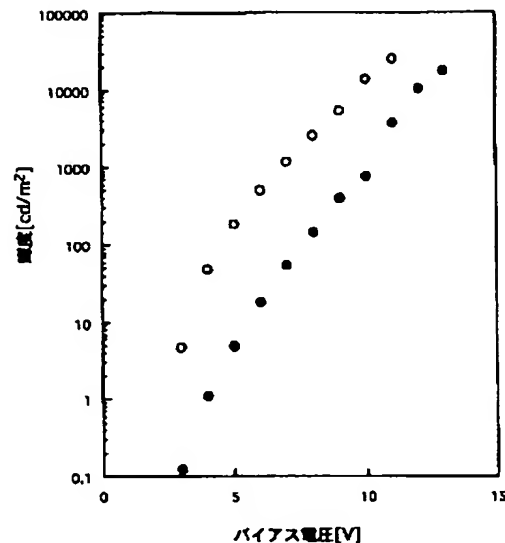
#### 【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極透明基板
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入層（混合層）
- 6 陰極電極

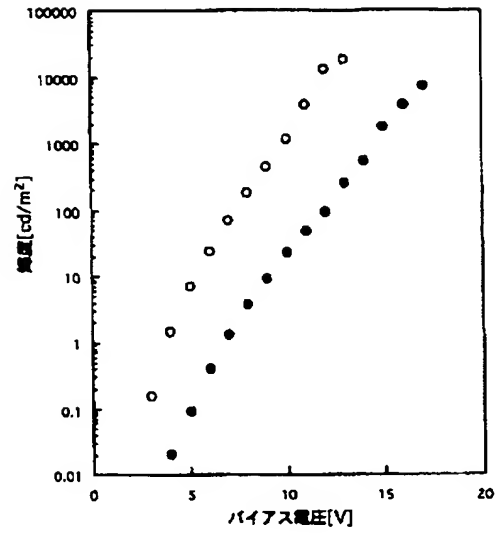
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 潤  
 神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア  
 イメス内

(72)発明者 森 浩一  
 神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア  
 イメス内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 CA01 CB01  
 DA00 DB03 EB00 FA01 FA03